

高3 化学総合 S～後期第1回～＜解答＞◆高分子化合物(糖類①)◆

＜演習問題＞

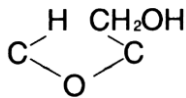
【1】

＜解答＞

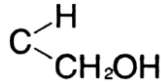
問1 (イ) D (ロ) K (ハ) B (ニ) J

問2 (あ) 1 (い) 2 (う) 1 (え) 1 (お) 2 (か) 1 (き) 2

問3 A

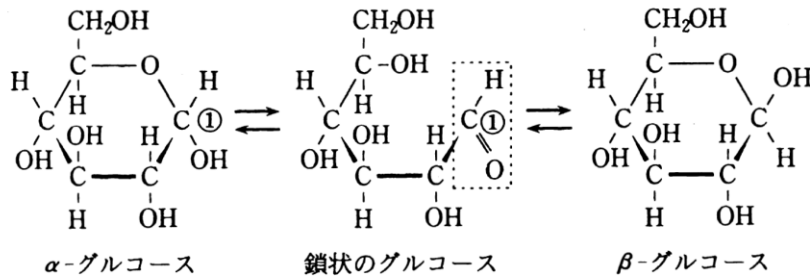


B

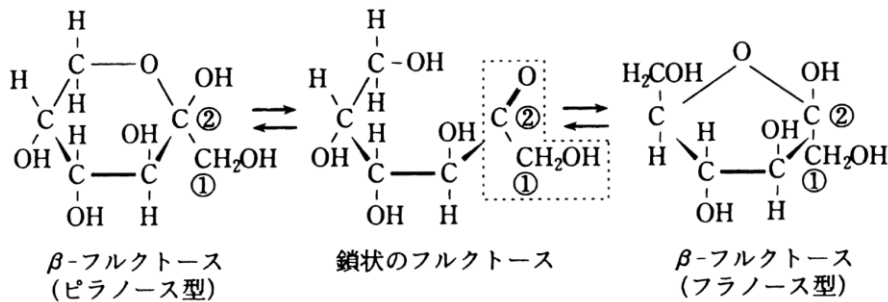


＜解説＞

単糖の一種であるグルコース、フルクトースは、水溶液中ではいずれも1つの鎖状構造と2つの環状構造との間で平衡になっている。



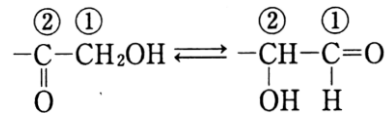
水溶液中におけるグルコースの平衡



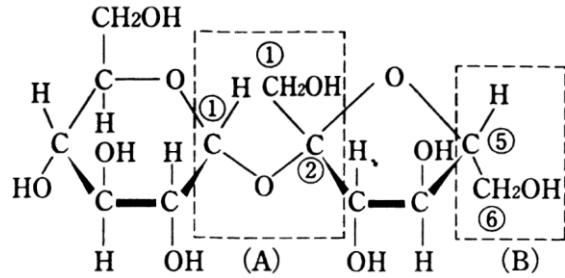
水溶液中におけるフルクトースの平衡

鎖状グルコースでは、①位の炭素がアルデヒド基（点線内の部分）になっているため還元性を示す。また、フルクトースでは、鎖状構造になったとき②位の炭素がケトン基となり、隣の①位の炭素がつくる $-\text{CH}_2\text{OH}$ がHを失いやすくなる（①位の $-\text{CH}_2\text{OH}$ が酸化されやすくなる）ため還元性を示すようになる

（点線内の部分）。これは次のように異性化して、①位の炭素がアルデヒド基をつくると考えてもよい。



二糖のうちでスクロースが還元作用を示さないのは、 α -グルコースの①位の炭素と β -フルクトースの②位の炭素とがグリコシド結合で結びついているからである。このため、 α -グルコースの①位の炭素はアルデヒド基となりえず、また、 β -フルクトースの②位の炭素はケトン基になり得なくなる。よって、スクロースには還元性がない。



【2】

<解答>

問1 A: デンプン B: セルロース C: グルコース D: スクロース

E: マルトース F: フルクトース

問2 (ア) グリコシド (イ) アルコール発酵

問3 ヨウ素デンプン反応, A

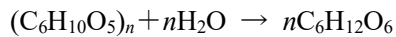
問4 7.5

問5 $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$

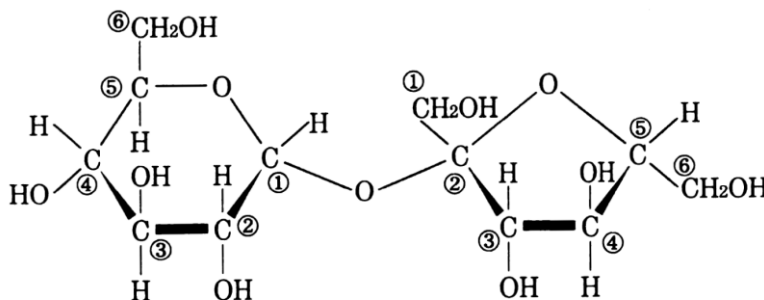
<解説>

問1 $\left\{ \begin{array}{l} \text{単糖類 } C_6H_{12}O_6 \quad \dots \text{グルコース, フルクトース} \\ \text{二糖類 } C_{12}H_{22}O_{11} \quad \dots \text{スクロース, マルトース} \\ \text{多糖類 } (C_6H_{10}O_5)_n \quad \dots \text{セルロース, デンプン} \end{array} \right.$

デンプンは α -グルコースが、セルロースは β -グルコースが多数結合した多糖類である。デンプンはらせん構造をとり、分子内の多数の水素結合で形が保たれている。セルロースは鎖状構造で、分子が並行に並んで水素結合を形成し、繊維状になっている。それゆえ、Aがデンプン、Bがセルロースとわかる。セルロースを希硫酸を加えて加熱すると加水分解して単糖類のグルコース(C)が得られる。



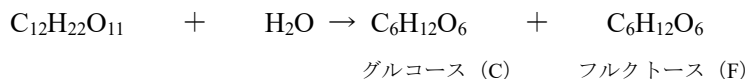
Dは還元性を示さない二糖類よりスクロースとわかる。



スクロース

α -グルコースの1位の-OHと β -フルクトースの2位の-OHで脱水縮合して、還元性を示す鎖状構造がとれないため、還元性がない。

スクロースを加水分解するとグルコースとフルクトースを生じる。



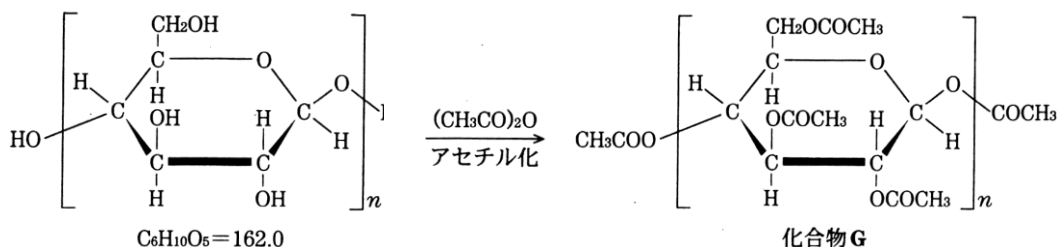
デンプンを酵素アミラーゼで加水分解すると二糖類のマルトース (E) が得られる。

問2 (ア) 単糖類のヘミアセタール性ヒドロキシル基と他のヒドロキシル基で水がとれ生じるエーテル結合を特にグリコシド結合という。

(イ) グルコースは酵母に含まれる酵素チマーゼによって、エタノールと二酸化炭素を生じるが、これをアルコール発酵という。

問3 デンプン水溶液にヨウ素溶液を加えると、デンプンのらせん構造の中にヨウ素分子が入り込み青色になる。これをヨウ素デンプン反応という。セルロースはらせん構造ではなく、反応は示さない。

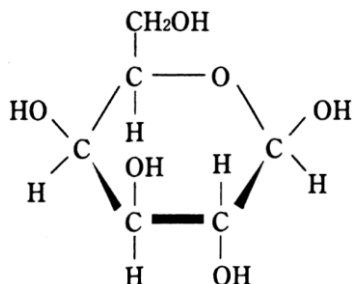
問4 Bを部分的に加水分解して得られる鎖状化合物の構造式は次式で表される。



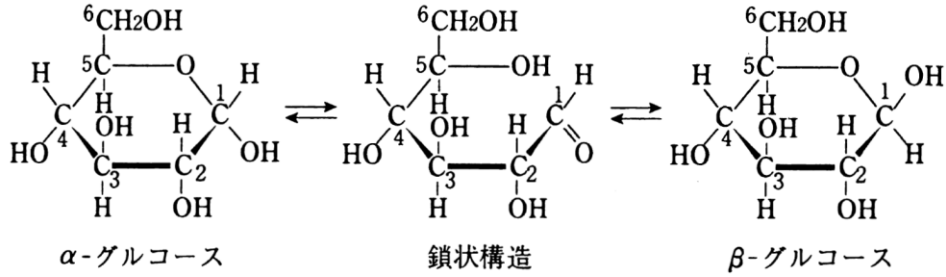
無水酢酸でアセチル化される-OHは、繰り返し構造の $3n$ ヶ所と両端の計 $3n+2$ ヶ所である。アセチル化で1ヶ所につき、 $-\text{OH} \Rightarrow -\text{OCOCH}_3$ より、分子量が $\text{C}_2\text{H}_2\text{O} = 42.0$ 増えることから、化合物Gの分子量を考えると

$$\underbrace{162.0n + 18.0}_{\text{もとの分子量}} + \underbrace{42.0(3n + 2)}_{\text{アセチル化により 化合物Gの分子量 増えた分子量}} = 2262$$
$$288.0n = 2160 \quad \therefore n = 7.5$$

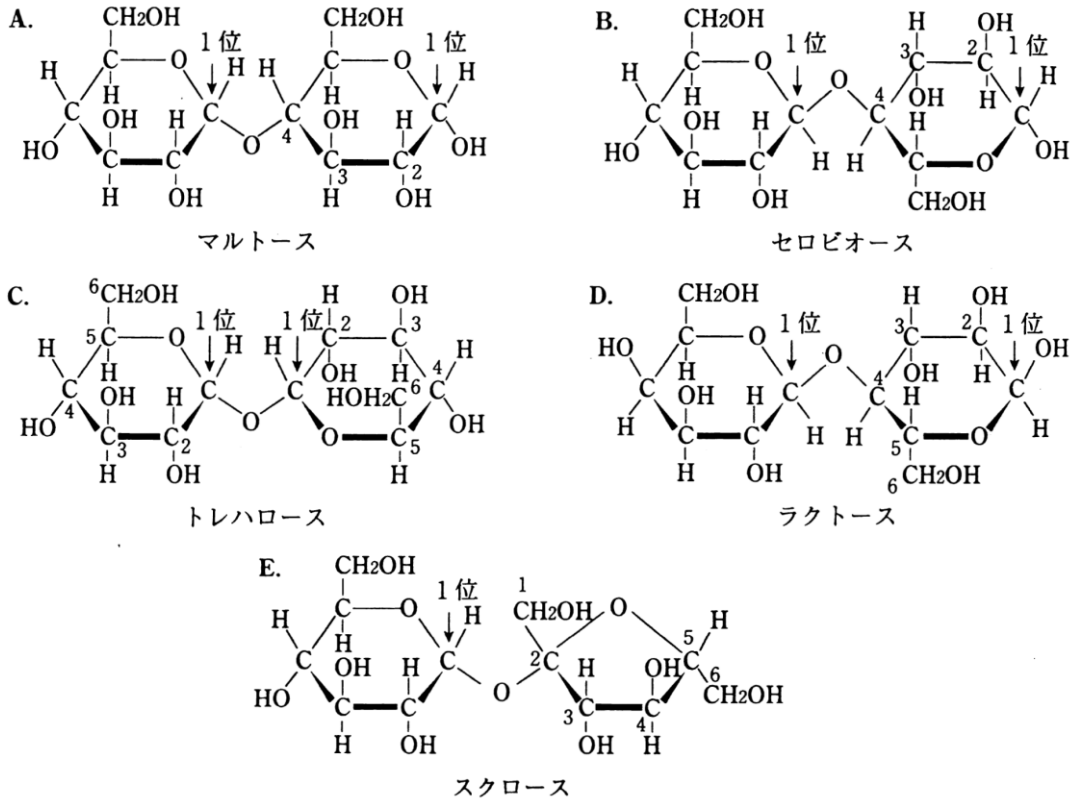
【3】問1



問2 グルコースなどは、1位の炭素原子に結合しているヒドロキシ基が存在すると開環してアルデヒド基ができる。



二糖類 A～E は以下のような構造をしている。A, B, D には、矢印で示した 1 位の炭素原子にヒドロキシ基が結合している。この部分で上図のような平衡状態となり、アルデヒド基をもつ鎖状構造となってフェーリング液を還元する。

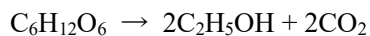


よって、(1) A, B, D

(2) グルコースの 1 位の炭素原子に結合しているヒドロキシ基が存在するので、一部が水溶液中で開環してアルデヒド基をもつ鎖状の異性体になるためフェーリング液を還元する。

問 3 アミロースは、 $(C_6H_{10}O_5)_n$ と表される。単位構造の式量は 162 である。

したがって、162g のアミロースが完全に加水分解されるとグルコース $C_6H_{12}O_6$ (分子量 180) が 180g できる。反応が完全に進むと 88g の CO_2 が生成し気体となって反応液から離れる。



実際には 66g の減少だったので、 $\frac{66}{88} \times 100 = 75\%$

<演習問題>

【1】

<解答>

問1 あ:4 い:5 問2 ② 問3 8.0 g

<解説>

問1 環状構造のグルコースでは炭素原子-1～炭素原子-5の5個の不斉炭素原子が存在するのに対し、鎖状構造では炭素原子-2～炭素原子-5の4個が不斉炭素原子となる。

問3 アルデヒド基1 molあたり1 molのCu₂O(式量144)の沈殿が生じるので次式が成り立つ。

$$w = \frac{10.0}{180} \times 144 = 8.0 \text{ [g]}$$